

haltiger Basen (Melamin, Harnstoff, Dicyandiamid). Die durch Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Kondensationsprodukte werden in der Kälte in Gegenwart saurer Katalysatoren in wasserunlösliche Harze übergeführt. Die günstigsten Eigenschaften werden den Methylol-Verbindungen des Melamins zugeschrieben, da sie sich bei p_{H} 4–5 auskondensieren lassen, während bei entspr. Harnstoff-Verbindungen der p_{H} -Wert bis ca. 2 gesenkt werden muß. Die Gerbung selbst wird teils auf den stets anwesenden freien Formaldehyd, teils auf eine Bindung der aktiven Gruppen der Hautsubstanz mit den Methylol-Gruppen der Harze zurückgeführt. Zum großen Teil dürfte sie aber auch auf einer Umhüllung der Hautfasern durch die gebildeten Harze beruhen. So erhaltene Leder zeichnen sich durch eine gute Fülle und durch gute Lichtechtheit aus. Bei Verwendung als Alleingerbstoff treten stärkere Wasserzugänglichkeit und Rückgang der Reißfestigkeit beim Lagern auf. Die Ursache ist auf eine Nachkondensation des Gerbstoffs zurückzuführen, wobei abgespaltener Formaldehyd die Kollagenfaser versprödet. Diese Nachteile sind vermeidbar: 1.) durch Kombination der Harzgerbung mit anderen, z. B. mineralischen Gerbstoffen, Verwendung kationenaktiver Fettungsmitte und Formaldehyd-bindender Stoffe. 2.) Blockierung der Methylol-Gruppen des Melamins durch Methanol, Aminocarbonäuren, Aminosulfosäuren oder Natriumsulfat. Dicyandiamid-Kondensationsprodukte haben gegenüber Melamin und Harnstoff-Kondensaten die Vorteile der erhöhten Affinität zur Hautsubstanz, der größeren Beständigkeit gegenüber Formaldehyd-Abspaltung und gegenüber der Nachkondensation in Gegenwart von Säure.

O. GRIMM, Darmstadt: Nachbehandlung von Unterleder.

Zur Verbesserung des Unterleders in Bezug auf Abriebfestigkeit und Wasserundurchlässigkeit wird es durch Tauchimprägnierung unter Einwalken im Fuß mit Harzen oder Kunststoffen nachbehandelt. Dabei sollen die typischen Ledereigenschaften erhalten bleiben. So erweisen sich Imprägnierungsversuche mit organischen Lösungen von Ceresin, Collophonium, Paraffin und Polyvinyläther und wässrige Dispersionen von Densodrin V (W.-Z.) (Kunststoffpolymerat) als unbrauchbar, weil sie trotz Erzielung einer erhöhten Abriebfestigkeit eine zu starke Herabsetzung der Luftdurchlässigkeit zur Folge haben. Andere Kunststoffe, wie z. B. die polymeren Ester der Acryl- und Methacrylsäure, können den Abrieb nicht verbessern, da sie selbst nicht abriebfester als Leder sind. Günstiger verhalten sich Cumaron-Indenharze. Die Einlagerung von Kunststoffen mit einem Polymerisationsgrad von etwa 100 liefert gute Ergebnisse. Am besten eignen sich hoch-

prozentige Kautschuklösungen (20 % Trockensubstanz) mit niedriger Viscosität in Form stabiler wässriger Dispersionen.

H. BATZER, Stuttgart: Die Verwendung von Kunststoffen bei der Unterlederherstellung.

Kunststoffe können sowohl gelöst, evtl. als Emulsion, als auch monomer mit anschließender Kondensation bzw. Polymerisation in die Haut eingelagert werden. Als Polyaddition wird die Isocyanat-Gerbung angeführt, die nur in Form der Einlagerung von Mono- bzw. Diisocyanaten verwendet wird. Als Polykondensation wird auf die Gerbung mit synthetischen Gerbstoffen hingewiesen, die sowohl in fertigen Produkten (Neradole, Novolake usw.), als auch mit Monomeren, die anschließend innerhalb der Haut mit Säure kondensiert werden (Methylol-Verbindungen des Harnstoffs und des Melamins) möglich ist. Als Polymerisation werden die Behandlung der Haut einerseits mit fertigen Mischpolymeraten aus Malonsäure und Acrylsäure bzw. Polyacrylsäureester, andererseits mit Monomeren, die unter Zusatz von Weichmachern und Redoxkatalysatoren innerhalb der Haut polymerisiert werden (Vinylacetat), genannt. Werden diese Einlagerungsprozesse von Kunststoffen an bereits fertig gegerbtem, abgewälktem, feuchtem Leder vorgenommen, so erzielt man eine Herabsetzung des Auswaschverlustes, eine Verbesserung der Wasserundurchlässigkeit und häufig eine Verbesserung der Abriebfestigkeit.

W. GRASSMANN, Regensburg: Nachbehandlung von Brandohleder zur Verbesserung der Schweißbeständigkeit.

Die bei Brandohleder auftretenden Schrumpfungen sind die Folge einer Schädigung, die das Leder unter der Schweißbeanspruchung erleidet. Die zersetzt alkalische Schweißlösung bewirkt eine Entgerbung vegetabilisch gegerbter Leder. Um dieser Schädigung zu begegnen, werden kationische Gerbstoffe für die Brandohlergerbung verwendet. Ausführliche Untersuchungen, wiederholte Benetzung verschiedenartig gegerbter Brandohlederproben mit künstlicher Schweißlösung (0,2 % Harnstoff + 0,6 % Ammoncarbonat + NaOH auf p_{H} 9) nach Aufrocknen unter Kontrolle der Flächenänderung, ergaben, daß die Gerbung mit Chromsalzen eine relativ geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Schweißinflüssen bewirkt. Günstiger verhält sich eine Nachgerbung mit Aluminiumsalzen. Die besten Ergebnisse erzielt man bei einer Gerbung mit kationischen synthetischen Gerbstoffen¹⁾ (Tanicor HGR).

E. [VB 515]

¹⁾ Vgl. Leder 4, 218 [1953].

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Jahrestagung vom 24. bis 26. September 1958 in Goslar¹⁾

G. BRANDES und KARL FISCHER, Hamburg: Untersuchungen über den Einfluß von Chrom-Zusätzen auf die Eigenschaften von Crack-Katalysatoren auf Aluminiumsilicat-Basis.

Änderungen der Aktivität (Benzin-Ausbute), der Selektivität (Verhältnis zwischen Benzin-Ausbeute und Gas- sowie Koks-Ausbeute), Regenerierbarkeit und desulfidierende Wirkung der Chrom-bead-Katalysatoren, die in den TCC-Anlagen (Thermoflor Catalytic Cracking) verwendet werden, wurden in Abhängigkeit von Chrom-Gehalt untersucht. Die Herstellungsbedingungen der Katalysatoren beeinflussen die Wirksamkeit von Zusätzen, so daß die Versuchsergebnisse über die Wirkung des Chroms in Dehydrierungs- und Aromatisierungs-Katalysatoren nur unter Vorbehalt übertragbar sind. Die handelsübliche Konzentration von 0,14 Gew.-% Chrom(III)-oxyd im Chrom-bead-Katalysator erscheint als Kompromißlösung dreier Faktoren: gute Selektivität (bei kleinen Chrom-Gehalten Zunahme mit steigender Konzentration), ausreichende Aktivität (Abnahme mit steigendem Chrom-Gehalt) und gute Regenerierbarkeit. Das Chromoxyd erhöht die Abbrenngeschwindigkeit des auf dem Katalysator abgelagerten Kokses, ohne aber das CO_2/CO -Verhältnis im Verbrennungsgas zu verändern. Dagegen hat das Chrom nach den bisherigen Ergebnissen keinen Einfluß auf die desulfidierenden Eigenschaften des Katalysators.

H. HEROLD, G. GEISELER und F. RUNGE, Halle a.d.S.: Über die Polymerisation des Äthylen zu Schmierölen: Untersuchungen über die Zusammensetzung der höhermolekularen Anteile des Polymerisationsproduktes durch Adsorptionsanalyse.

Zur adsorptiven Zerlegung der höhermolekularen Anteile der Äthylenpolymerate wurde ein spezielles Silica-Gel hergestellt, dessen Wirksamkeit mit einer Testsubstanz hinreichend bekannter

Zusammensetzung geprüft wurde. Die Zerlegung der zu untersuchenden Polymerate (SS-Öl) und der bei der Aufarbeitung des AlCl_3 -Schlamms erhaltenen Produkte (R-Öl) führte in 2,5 und 8 m Trennrohren zu Fraktionen, deren Molgewicht und deren Viscosität mit zunehmender Elution stetig abnahmen, während die entsprechenden Dichten und Brechungsindizes durch ein Minimum liefen. Mit Hilfe der n-d-M-Methode gelang es, einen Einblick in den Aufbau der Produkte zu erhalten, der bei dem SS-Öl verhältnismäßig einheitlich zu sein scheint. Es besteht aus meist verzweigten Paraffinketten, in die noch je nach ihrer Länge bis zu 4 Naphthen-Ringe eingebaut sind. Das mittlere Molgewicht liegt in dem weiten Bereich von 400 bis 2000. Mit fallendem Molgewicht nimmt der Prozentgehalt an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff zu. Reine n-Paraffine ließen sich über Harnstoff-Einschlußverbindungen aus den Ölen nicht isolieren. Aromaten waren in geringem Umfang vorhanden. Sie nehmen in dem in seinem Aufbau dem SS-Öl sehr ähnlichen R-Öl zu.

R. KAUFHOLD, G. GEISELER und F. RUNGE, Halle a.d.S.: Über die Polymerisation des Äthylen zu Schmierölen: Untersuchungen über die Zusammensetzung der niedermolekularen Anteile des Polymerisationsproduktes mittels Raman-Analyse.

Die leicht siedenden Anteile der bei der Polymerisation des Äthylen mit AlCl_3 entstehenden Öle wurden über Jantzen- und Drehbandkolonnen feinfractioniert. In den dabei gewonnenen, sehr engen Fraktionen konnten mehr als 20 Kohlenwasserstoffe identifiziert werden. Unter ihnen sind besonders 2-, aber auch 3-methyl-verzweigte Paraffine, Monoalkylcyclopentane und 1,1-Dialkylcyclopentane zu nennen. Auch mehrfach methyl-verzweigte Paraffine konnten daneben nachgewiesen werden. Dagegen waren Cyclohexan-Abkömmlinge nur in sehr geringer Menge vorhanden. Geradkettige Kohlenwasserstoffe wurden bis auf n-

¹⁾ Referate technischen Inhalts s. Chem.-Ing.-Techn. 26, 101 [1954].

Pentan nicht gefunden. Als Reaktionsablauf wird eine nur wenig gestörte lineare Polymerisation des Äthyleins angenommen, bei der Kettenabbruch vor allem durch Ringschlußbildung einzutreten scheint. Nach den thermodynamischen Gleichgewichten von C_6 -, C_6 -, C_7 - und C_8 -Kohlenwasserstoffen und den vorliegenden raman-spektroskopischen Ergebnissen kann eine Isomerisierung bei der Polymerisation nur in sehr geringem Maße stattfinden. Dabei zeigt sich, daß entgegen den thermodynamischen Werten die C_8 -Ringbildung reaktionskinetisch begünstigt ist. Dies wurde experimentell dadurch erhärtet, daß Alkylcyclopentane enthaltende Vorlauffraktionen bei 100 °C mit etwa 30 % $AlCl_3$ behandelt wurden, wobei die Cyclopentane in Cyclohexan-Derivate in Übereinstimmung mit Literaturangaben überführt werden konnten.

HERBERT KOCH und **H. PRAETORIUS**, Mülheim, Ruhr: *Disproportionierung und Isomerisierung alkylierter Benzole und Phenole.*

Toluol bzw. Äthylbenzol wurden mit Chlorwasserstoff-aktiviertem Aluminiumchlorid als Katalysator durch Erhitzen unter Rückfluß disproportioniert. Beim Toluol entstanden neben Benzol nur höhermethylerte Benzole, darunter die drei isomeren Xylole. Beim Äthylbenzol trat neben einer Übertragung der Äthyl-Gruppen auch eine teilweise Aufspaltung unter Bildung von methylierten Benzolen auf. Die Umwandlung von Toluol und Äthylbenzol mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff wurde zur Unterdrückung von Nebenreaktionen in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter erhöhtem Druck vorgenommen. Toluol lieferte bei 100 °C neben Benzol eine Xylool-Fraktion, in der das o-Isomere fehlte. Unter den Trimethylbenzolen fiel nur Mesitylen an. Beim Äthylbenzol fand unter schonenden Bedingungen eine reine Disproportionierung, bei längerer Versuchszeit daneben auch eine hydrierende Spaltung statt.

Ein sehr wirksamer Katalysator zur Isomerisierung der Xylole war ein mit Chlorwasserstoff aktiviertes Aluminiumoxyd. Mit ihm gelang im Strömungsversuch bei 300 °C unter Normaldruck die spaltungsreiche Isomerisierung der verschiedenen Xylool-Isomeren bis zum Gleichgewicht. Bei langen Kontaktzeiten stellte sich dieses Gleichgewicht ohne Spaltung schon bei 200 °C ein. Aus m-Xylool wurde ohne nennenswerte Spaltung ein Kopfprodukt mit etwa 25 % p-Xylool erhalten. Ein technisches C_8 -Aromatengemisch ergab sogar rund 30 % p-Xylool.

Das mit Chlorwasserstoff aktivierte Aluminiumoxyd war auch als Disproportionierungs- und Isomerisierungs-Katalysator der Kresole brauchbar. So wurde z. B. aus Kresol DAB. 6 ein Reaktionsprodukt erhalten, das zu 20 % aus Phenol bestand und bezüglich der Kresol-Isomeren der Gleichgewichtszusammensetzung entsprach. In einer Kreislaufapparatur konnte mit Kresol DAB. 6 eine Ausbeute von 52 Vol.-% Phenol erzielt werden.

K. LEDWOCH, Homberg/Ndrh., **J. MOOS** und **GEORG R. SCHULTZE**, Hannover: *Zwischenstufen bei der technischen Alkohol-Synthese aus Olefinen.*

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Säurekonzentration, Reaktionsdauer) auf das Absorptionsverhalten von Propylen in Schwefelsäure sowie Art und Menge der gebildeten Produkte sollte untersucht werden. Zur Einhaltung definierter Bedingungen wurden die Versuche in einem Drehautoklaven mit Thermostaten-Heizung vorgenommen. Als Reaktionsprodukte traten in der Hauptsache saure und neutrale Schwefelsäureester auf. Letztere können infolge ihrer geringen Löslichkeit in Wasser durch Verdünnen der Absorptionsflüssigkeit abgeschieden werden. Saurer Propylsulfat kann in Gegenwart von Schwefelsäure mit Bariumchlorid (Dinatrium-Salz des Tetraoxochinons als Indikator) titriert werden. Aus den niederen Fraktionen wurde Diisopropyläther isoliert. Die höheren Fraktionen enthielten vorwiegend ungesättigte verzweigte Ketone, aber keine Alkohole, wie die UR-Spektren zeigten. Der Einfluß der Säurekonzentration überwiegt den der anderen Reaktionsvariablen bei weitem.

W. OETTINGER, Ludwigshafen: *Neuere Ergebnisse bei der Hydrierung von Erdölen.*

Zur Vereinfachung des Verfahrens und zur Verbesserung der Produktqualität wurden Katalysatoren entwickelt, die hochsiedende Öle unmittelbar in Benzin spalten. Dadurch konnte man bei der Sumpfphasenhydrierung statt mit Rückführung der über 350 °C siedenden Anteile in einmaligem Durchgang arbeiten und die dabei anfallenden schweröhligen Produkte in einer Stufe zu Benzin bzw. zu Benzin und Dieselöl spalten. Der Durchsatz pro Reaktionseinheit in der Sumpfphase erhöhte sich. Ein weiterer Schritt führte zu der sog. Kombinationskammer und damit zu zusätzlicher Einsparung von Energien und Destillationskapazität. Neben den bei der Benzinierung technisch angewandten Bleicherde-Katalysatoren vom Typ des Katalysators 6434 (Wolf-

ramsulfid auf Flußsäure-behandelter Terrana) bewährten sich bei der Erdöl-Spaltung Oxyde und Sulfide von Schwermetallen, die auf synthetisch hergestellten Trägern aus Aluminium- und anderen Silicaten aufgebracht wurden. Bei der Anwendung solcher Katalysatoren für die Benzinierung von Straight-Run-Gasölen aus Aramco-Rohöl wurden Benzine mit Motor-Octanzahl 72 statt bisher 63 bzw. Research-Octanzahl 74 statt bisher 64 erhalten. Aus Crackgasölen erhielt man in Kleinversuchen mit diesen Katalysatoren auf Grund ihrer geringen hydrierenden, aber stark isomerisierenden Wirkung Benzine mit Motor-Octanzahl 77 und Research-Octanzahl 88. Wie bei allen Hydrierbenzinen ist ihr Raffinationsgrad sehr hoch. Auch für die Entschwefelung von Rohölen und Gasölen sind die entwickelten Katalysatoren gut geeignet.

HERBERT SCHMIDT, Hamburg-Harburg: *Über das Verhalten bituminöser Stoffe im UV-Licht.*

Die Analyse bituminöser Stoffe, die komplizierte Gemische hoch- und höchstmolekularer Kohlenwasserstoffe mit wechselnden Mengen an Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen darstellen, ist noch nicht befriedigend möglich. Durch Fällungs- und Adsorptionsmittel können sie in bestimmte Stoffgruppen zerlegt werden, die verschiedene Fluoreszenzfarben zeigen. Eine Charakterisierung ist nach Vortrennung mit der Ringpapier-chromatographie durch Fluoreszenzanalyse vorteilhaft, dabei werden sehr verdünnte Lösungen des bituminösen Stoffes in schwer-flüchtigen Lösungsmitteln auf das Papier gebracht. Die gelösten Kohlenwasserstoffe der Probe werden in dem Papier in mehr oder weniger stark ausgeprägten Ringen verteilt, die nach Verdunsten des Lösungsmittels charakteristisch fluoreszieren. Art, Intensität und Verteilung der Fluoreszenzfarbe sind für jeden bituminösen Stoff spezifisch und für jedes Lösungsmittel verschieden, so daß eine empirische Klassifizierung der verschiedenen Bitumina möglich erscheint.

E. TERRES, Karlsruhe: *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Struktur der Polymerisationsprodukte von Olefinen niedrigen Molekulargewichts mittels Phosphorsäure und Aluminiumchlorid.*

Die Versuche über die Polymerisation von Propylen mit Phosphorsäure als Katalysator ergaben zunächst, daß Ortho-phosphorsäure weniger wirksam ist, als das Halbhydrat der Metaphosphorsäure, das sich aus ersterer bei 150 °C bildet. Bei den Hauptversuchen wurden daher 160 bis 170 °C und 50 bis 60 at angewandt. Das erhaltene Gesamtprodukt umfaßte die Produkte vom Dimeren bis einschließlich Hexameren (Trimeres 50 und mehr Gew.-%, Dimeres und Tetramer 16 bis 20 Gew.-%, Pentamer 10 %, Hexamer unter 1 %). Die Konstitution der Polymerprodukte wurde durch oxydative Spaltung zur Ermittlung der Stellung der Doppelbindung und Abbau des Molekülrestes nach der Barbier-Wieland-Methode aufgeklärt. Bei allen Polymeren befand sich die Doppelbindung in 2-Stellung. Es fielen daher an: 4-Methylpenten-2(Dimeres); 4,6-Dimethylhepten-2 (Trimeres); 4,6,8-Trimethylnonen-2(Tetramer); 4,6,8,10-Tetramethyldecen-2(Pentamer); 4,6,8,10,12-Pentamethyltridecen-2(Hexamer). Da die Olefine mit der Doppelbindung in 2-Stellung unter den angewandten Arbeitsbedingungen an Phosphorsäure nicht mehr polymerisieren, wurde geschlossen, daß in jeder Stufe neben dem im Endprodukt gefundenen Olefin-2 auch noch reaktionsfähiges Olefin-1 entstanden sein mußte. Für das primär entstandene Dimere ergab sich somit ein Verhältnis von 75 % Olefin-1 zu 25 % Olefin-2. Dieses Verhältnis lag beim Trimeren und Tetramerum umgekehrt. Vom Pentameren waren 95 % Olefin-2 und vom Hexameren 100 %, so daß bei dieser Polymerisationsstufe die Reaktion zum Stillstand kam. Von den erhaltenen Isolefinen und den durch Hydrierung gewonnenen Isoparaffinen sind die Schmelzpunkte, Dichten, Brechungswinkel, Verbrennungswärmen, Viscositäten und Dampfdruckkurven bestimmt worden.

K. ZIEGLER, H. KÜHLHORN und **K. HAFNER**, Mülheim, Ruhr: *Einige neue Reaktionen des Cyclopentadiens.*

In der Literatur ist bisher lediglich eine Kalium-Verbindung des Cyclopentadiens beschrieben. Nach Beobachtungen von Schlenk soll sich das Cyclopentadien mit Natrium polymerisieren. Es wurde gefunden, daß sich Cyclopentadiennatrium bei Verwendung extrem fein verteilten Natriums sehr leicht herstellen läßt. Bei höherer Temperatur kann man bei dieser Reaktion direkt Dicyclopentadien verwenden. Über das Cyclopentadiennatrium sind viele andere Cyclopentadien-Abkömmlinge leicht zugänglich. Ferner läßt sich unter bestimmten Bedingungen aus Cyclopentadien und Calciumcarbid leicht Calciumcyclopentadien darstellen, wobei als Nebenprodukt Acetylen anfällt. In dieser Weise erhält man ohne besonderen Aufwand aus Cyclopentadien eine hoch reaktionsfähige Metallverbindung.

Lu. [VBB 534]